

明 細 書

粒状農薬製剤

技術分野

- [0001] 本発明は、長期間薬効を発揮させるとともに、薬害を軽減又は防止し、環境負荷を低減しうる粒状農薬製剤に関する。

背景技術

- [0002] 従来より、農薬活性成分を含む粒状農薬製剤の薬害軽減や薬効持続を計るため、農薬活性成分の溶出を制御しうる製剤法が種々研究されてきた。例えば、パラフィンワックス、熱可塑性樹脂あるいは活性炭、粒状発泡体、粘土鉱物を組合せて配合し徐放化する方法などが提案されている（日本国特開昭63-35504号公報、日本国特開昭63-45201号公報及び日本国特開平2-288803号公報参照）。
- [0003] しかし、このような従来の徐放化方法は必ずしも効果的なものではなく粒状農薬製剤の調製法が煩雑であったり、農薬組成物の放出が不十分で、農薬活性成分の大半が有効利用されずに農薬組成物中にそのまま残存してしまうなどの問題があつて、必要以上の農薬活性成分が環境中に放出されることとなり、結果的に環境に対する負担が大きくなるなどの問題があつた。
- [0004] また、異なる有効成分の安定化を目的に、内核を調製したのち、内核とは異なる有効成分を被覆する粒状農薬製剤の製造方法も提案されているが（日本国特開平9-315903号公報参照）、徐放化が必要な農薬活性成分と農薬製剤からの放出を早めたい農薬活性成分とを同一農薬製剤内で制御する技術は未だ確立されていない。

発明の開示

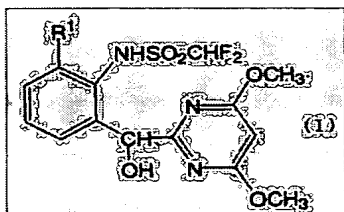
- [0005] 本発明は、このような事情の下、従来の粒状農薬製剤に伴う問題点を克服し、簡便な方法で調製することができ、且つ配合される農薬活性成分に必要とされる最適な放出制御をするとともに、環境負荷を低減し、農薬活性成分により引き起こされる薬害を軽減し、安定した薬効を示す粒状農薬製剤を提供することを課題とするものである。
- [0006] 本発明者らは、粒状農薬製剤について鋭意研究した結果、その組成を、酸性農薬

活性成分にカチオン界面活性剤と塩基性物質を配合した非崩壊型農薬粒状物と農薬活性成分とを含有し、さらに粒径0.3～3mm又は短径0.6～3mm、長径2～10mmの粒度と水面に施用後速やかに水中に沈降し、かつ30分以内に水中で崩壊する性質とを有するものとするにより、前記の課題が解決されることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

[0007] すなわち、本発明は、

- (1) 酸性農薬活性成分とカチオン界面活性剤と塩基性物質とを含有する30分以内には水中で崩壊しない非崩壊型農薬粒状物と、農薬活性成分とを含有し、粒径0.3～3mm又は短径0.6～3mm、長径2～10mmの粒度であり、水面に施用後に水中に沈降し、かつ30分以内に水中で崩壊する性質を有することを特徴とする粒状農薬製剤、
- (2) 酸性農薬活性成分が pK_a 2～7のものである前記(1)記載の粒状農薬製剤、
- (3) 酸性農薬活性成分が除草剤である前記(1)記載の粒状農薬製剤、
- (4) 除草剤がスルホニルウレア系化合物である前記(3)記載の粒状農薬製剤、
- (5) 除草剤が一般式(I)

[化1]



(式中の R^1 は水素原子、アルキル基又はアルコキシアルキル基である)

で表されるジフルオロメタンスルホニルアニリド誘導体又はその塩である前記(3)記載の粒状農薬製剤、

- (6) 塩基性物質が炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、塩基性ホワイトカーボン又は塩基性の酸性白土である前記(1)記載の粒状農薬製剤、
- (7) カチオン界面活性剤が水中でゲル化するか、あるいは膨潤性を示すものである前記(1)記載の粒状農薬製剤、

(8) 酸性農薬活性成分とカチオン界面活性剤と塩基性物質とを含有する30分以内には水中で崩壊しない非崩壊型農薬粒状物と、農薬活性成分とを、界面活性剤及び増量剤とともに造粒処理に付し、粒径0.3～3mm又は短径0.6～3mm、長径2～10mmの粒度とすることを特徴とする粒状農薬製剤の製造方法、及び

(9) 造粒処理を、非崩壊型農薬粒状物の粒径又は粒長よりも大きな目開き径のスクリーンより押出し造粒することにより行う前記(8)記載の製造方法、を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 以下、本発明を詳細に説明する。

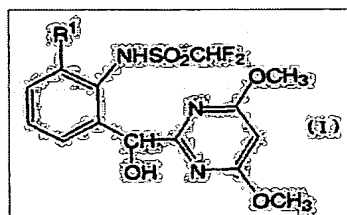
本発明の粒状農薬製剤に含有させる非崩壊型農薬粒状物は、30分以内には水中で崩壊せず、粒状の原型を留めるものである。

[0009] この非崩壊型農薬粒状物に用いられる酸性農薬活性成分については特に制限されないが、通常、除草剤、植物成長調整剤、殺菌剤、殺虫剤等であり、中でもpKa2～7の範囲のものが好ましく、また、幾何異性体、光学異性体等も含まれる。

[0010] 本発明の粒状農薬製剤に用いられる農薬活性成分については特に制限されないが、通常、除草剤、植物成長調整剤、殺菌剤、殺虫剤等であり、中でも酸性農薬活性成分としてはpKa2～7の範囲のものが好ましく、また、幾何異性体、光学異性体等も含まれる。

[0011] 除草剤としては特に制限されないが、酸性農薬活性成分としてはpKa2～7のものが好ましく、特にスルホニルウレア系化合物や、一般式(I)

[化2]



(式中のR¹は水素原子、アルキル基又はアルコシアルキル基である)

で表されるジフルオロメタンスルホニルアニリド誘導体又はその塩からなるものが特に好ましい。

- [0012] スルホニルウレア系化合物の例としては、1-(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル)-3-[1-メチル-4-(2-メチル-2H-ピラゾール-5-イル)ピラゾール-5-イルスルホニル]尿素(アジムスルフロン)、1-(2-クロロイミダゾ[1, 2-a]ピリジン-3-イルスルホニル)-3-(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル)尿素(イマゾスルフロン)、エチル=5-(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イルカルバモイルスルファモイル)-1-メチルピラゾール-4-カルボキシラート(ピラゾスルフロンエチル)、メチル= α -(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イルカルバモイルスルファモイル)-O-トルアート(ベンスルフロンメチル)、1-(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル)-3-(2-エトキシフェノキシスルホニル)尿素(エトキシスルフロン)、1-[2-(シクロプロピルカルボニル)アニリノスルホニル]-3-(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル)尿素(シクロスルファムロン)、1-(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-3-[2-(2-メトキシエトキシ)フェニルスルホニル]尿素(シノスルフロン)、メチル=3-(4-メトキシ-6-メチル-1, 3, 5-トリアジン-2-イルカルバモイルスルファモイル)-2-テノアート(チフェンスルフロンメチル)、2-(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イルカルバモイルスルファモイル)-N, N-ジメチルニコチンアミド(ニコスルフロン)、メチル=3-クロロ-5-(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イルカルバモイルスルファモイル)-1-メチルピラゾール-4-カルボキシラート(ハロスルフロンメチル)、1-(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル)-3-(3-トリフルオロメチル-2-ピリジルスルホニル)尿素(フラザスルフロン)、1-(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル)-3-(3-エチルスルホニル-2-ピリジルスルホニル)尿素(リムスルフロン)などが挙げられる。
- [0013] また、ジフルオロメタンスルホニルアニリド誘導体又はその塩の例としては、日本国特開2000-44546号公報に記載されている化合物、例えば2-[(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル)ヒドロキシメチル]-N-ジフルオロメタンスルホニルアニリド、2-[(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル)ヒドロキシメチル]-6-メトキシメチル-N-ジフルオロメタンスルホニルアニリド、2-[(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル)ヒドロキシメチル]-6-エチル-N-ジフルオロメタンスルホニルアニリドなどが挙げられる。
- [0014] その他の除草剤の例としては、2-メチル-4-クロロフェノキシチオ酢酸-S-エチル(フェノチオール)、 α -(2-ナフトキシ)プロピオンアニリド(ナプロアニリド)、5-(2, 4-ジクロロフェノキシ)-2-ニトロ安息香酸メチル(ビフェノックス)、S-(4-クロロベンジル)

-N, N-ジエチルチオカルバマート(ベンチオカーブ)、S-ベンジル=1, 2-ジメチルプロピル(エチル)チオカルバマート(エスプロカルブ)、S-エチルヘキサヒドロ-1H-アゼピン-1-カーボチオエート(モリネート)、S-1-メチル-1-フェニルエチル=ピペリジン-1-カルボチオアート(ジメピペレート)、O-3-tert-ブチルフェニル=6-メトキシ-2-ピリジル(メチル)チオカルバマート(ピリブチカルブ)、2-クロロ-2' , 6' -ジエチル-N-(ブトキシメチル)アセトアニリド(ブタクロール)、2-クロロ-2' , 6' -ジエチル-N-(2-プロポキシエチル)アセトアニリド(プレチラクロール)、(RS)-2-ブromo-N-(α , α -ジメチルベンジル)-3, 3-ジメチルブチルアミド(ブromoブチド)、2-ベンゾチアゾール-2-イルオキシ-N-メチルアセトアニリド(メフェナセツ)、1-(α , α -ジメチルベンジル)-3-(パラ-トリル)尿素(ダイムロン)、2-メチルチオ-4, 6-ビス(エチルアミノ)-s-トリアジン(シメトリン)、2-メチルチオ-4, 6-ビス(イソプロピルアミノ)-s-トリアジン(プロメトリン)、2-メチルチオ-4-エチルアミノ-6-(1, 2-ジメチルプロピルアミノ)-s-トリアジン(ジメタメトリン)、2, 4-ジクロロフェニル-3' -メトキシ-4' -ニトロフェニルエーテル(クロメトキシニル)、5-tert-ブチル-3-(2, 4-ジクロロ-5-イソプロポキシフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2(3H)-オン(オキサジアゾン)、4-(2, 4-ジクロロベンゾイル)-1, 3-ジメチル-5-ピラゾリル-p-トルエンスルホナート(ピラゾレート)、2-[4-(2, 4-ジクロロベンゾイル)-1, 3-ジメチルピラゾール-5-イルオキシ]アセトフェノン(ピラゾキシフェン)、(RS)-2-(2, 4-ジクロロ-m-トリルオキシ)プロピオンアニリド(クロメブロップ)、2-[4-[2, 4-ジクロロ-m-トルオイル]-1, 3-ジメチルピラゾール-5-イルオキシ]-4' -メチルアセトフェノン(ベンゾフェナップ)、S, S' -ジメチル=2-ジフルオロメチル-4-イソブチル-6-トリフルオロメチルピリジン-3, 5-ジカルボチオアート(ジチオピル)、2-クロロ-N-(3-メトキシ-2-テニル)-2' , 6' -ジメチルアセトアニリド(テニルクロール)、ブチル=(R)-2-[4-(4-シアノ-2-フルオロフェノキシ)フェノキシ]プロピオナート(シハロホップブチル)、3-[1-(3, 5-ジクロロフェニル)-1-メチルエチル]-2, 3-ジヒドロ-6-メチル-5-フェニル-4H-1, 3-オキサジン-4-オン(オキサジクロメホン)、3-(4-クロロ-5-シクロペンチルオキシ-2-フルオロフェニル)-5-イソプロピリデン-1, 3-オキサゾリジン-2, 4-ジオン(ペントキサゾン)、1-(ジエチルカルバモイル)-3-(2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル)-1, 2, 4-トリアゾー

ル(カフェンストロール)、メチル=2-[(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル)オキシ]-6-[(E)-1-(メトキシイミノ)エチル]ベンゾエート(ピリミノバックメチル)などが挙げられる。

- [0015] 植物成長調整剤としては、特に制限されないが、4'-クロロ-2'-(α -ヒドロキシベンジル)イソニコチンアニリド(イナベンフィド)、(2RS, 3RS)-1-(4-クロロフェニル)-4, 4-ジメチル-2-(1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イル)ペンタン-3-オール(パクロブトラゾール)、(E)-(S)-1-(4-クロロフェニル)-4, 4-ジメチル-2-(1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イル)ペンタ-1-エン-3-オール(ウニコナゾール)、カルシウム=3-オキシド-5-オキソ-4-プロピオニルシクロヘキサ-3-エンカルボキシラート(プロヘキサジオンカルシウム塩)、マレイン酸ヒドラジドコリンなどが挙げられる。これらのうち酸性農薬活性成分としてはpKa2〜7のものが特に好適に用いられる。
- [0016] 殺菌剤としては、特に制限されないが、O, O-ジイソプロピル-S-ベンジルチオホスフェート(IBP)、3'-イソプロポキシ-2-メチルベンズアニリド(メプロニル)、 α , α , α -トリフルオロ-3'-イソプロポキシ-O-トルアニリド(フルトラニル)、3, 4, 5, 6-テトラクロロ-N-(2, 3-ジクロロフェニル)フタルアミド酸(テクロフタラム)、1-(4-クロロベンジル)-1-シクロペンチル-3-フェニル尿素(ペンシクロン)、6-(3, 5-ジクロロ-4-メチルフェニル)-3(2H)-ピリダジノン(ジクロメジン)、メチル=N-(2-メトキシアセチル)-N-(2, 6-キシリル)-DL-アラニナート(メタラキシル)、(E)-4-クロロ- α , α , α -トリフルオロ-N-(1-イミダゾール-1-イル-2-プロポキシエチリデン)-o-トルイジン(トリフルミゾール)、カスガマイシン、バリダマイシン、3-アリルオキシ-1, 2-ベンゾイソチアゾール-1, 1-ジオキシド(プロベナゾール)、ジイソプロピル-1, 3-ジチオラン-2-イリデン-マロネート(イソプロチオラン)、5-メチル-1, 2, 4-トリアゾロ[3, 4-b]ベンゾチアゾール(トリシクラゾール)、1, 2, 5, 6-テトラヒドロピロロ[3, 2, 1-ij]キノリン-4-オン(ピロキロン)、5-エチル-5, 8-ジヒドロ-8-オキソ[1, 3]ジオキソロ[4, 5-g]キノリン-7-カルボン酸(オキシリニック酸)、(Z)-2'-メチルアセトフェノン=4, 6-ジメチルピリミジン-2-イルヒドラゾン-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド(フェリムゾン)、3-(3, 5-ジクロロフェニル)-N-イソプロピル-2, 4-ジオキソイミダゾリジン-1-カルボキサミド(イプロジオン)などが挙げられる。これらのうち酸性農薬活性成分としてはpKa2〜7

のものが特に好適に用いられる。

[0017] 殺虫剤としては、特に制限されないが、O, O-ジメチル-O-(3-メチル-4-ニトロフェニル)チオホスフェート(MEP)、(2-イソプロピル-4-メチルピリミジル-6)-ジエチルチオホスフェート(ダイアジノン)、1-ナフチル-N-メチルカルバマート(NAC)、O, O-ジエチル-O-(3-オキソ-2-フェニル-2H-ピリダジン-6-イル)ホスホロチオエート(ピリダフェンチオン)、O, O-ジメチル-O-3, 5, 6-トリクロロ-2-ピリジルホスホロチオエート(クロルピリホスメチル)、ジメチルジカルベトキシエチルジチオホスフェート(マラソン)、O, O-ジメチル-S-(N-メチルカルバモイルメチル)ジチオホスフェート(ジメトエート)、O, O-ジプロピル-O-4-メチルチオフェニルホスフェート(プロパホス)、O, S-ジメチル-N-アセチルホスホロアミドチオエート(アセフェート)、エチルパラニトロフェニルチオノベンゼンホスホナート(EPN)、2-sec-ブチルフェニル-N-メチルカルバマート(BPMC)、2, 3-ジヒドロ-2, 2-ジメチル-7-ベンゾ[b]フラニル=N-ジブチルアミノチオ-N-メチルカルバマート(カルボスルファン)、エチル=N-[2, 3-ジヒドロ-2, 2-ジメチルベンゾフラン-7-イルオキシカルボニル(メチル)アミノチオ]-N-イソプロピル-β-アラニナート(ベンフラカルブ)、(RS)-α-シアノ-3-フェノキシベンジル=(RS)-2, 2-ジクロロ-1-(4-エトキシフェニル)シクロプロパンカルボキシラート(シクロプロトリン)、2-(4-エトキシフェニル)-2-メチルプロピル=3-フェノキシベンジル=エーテル(エトフェンプロックス)、1, 3-ビス(カルバモイルチオ)-2-(N, N-ジメチルアミノ)プロパン塩酸塩(カルタップ)、5-ジメチルアミノ-1, 2, 3-トリチアンシュウ酸塩(チオシクラム)、S, S'-2-ジメチルアミノトリメチレン=ジ(ベンゼンチオスルホナート)(ベンスルタップ)、2-tert-ブチルイミノ-3-イソプロピル-5-フェニル-1, 3, 5, 6-テトラヒドロ-2H-1, 3, 5-チアジアジン-4-オン(ブプロフェジン)などが挙げられる。これらのうち酸性農薬活性成分としてはpKa2〜7のものが特に好適に用いられる。

[0018] 上記所定pKaの酸性農薬活性成分を用いる場合、該成分のpKaは、例えば丸善(株)昭和33年1月20日発行、実験化学講座5(熱的測定および平衡)p469〜p474に記載されている方法等で測定される。

[0019] 本発明に用いられるカチオン界面活性剤については、特に制限されないが、好ましくはアミン塩系、ピリジニウム塩系、第四級アンモニウム塩系などのものが挙げられる。

- 。
- [0020] アミン塩系カチオン界面活性剤の例としては、ラウリルアミン塩酸塩、ステアリルアミン塩酸塩、オレイルアミン酢酸塩、ステアリルアミン酢酸塩、ステアリルアミノプロピルアミン酢酸塩などが挙げられる。
- [0021] ピリジニウム塩系カチオン界面活性剤の例としては、ラウリルピリジニウムクロライド、ミリスチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムクロライドなどが挙げられる。
- [0022] 第四級アンモニウム塩系カチオン界面活性剤の例としては、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ジココイルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジヒドロキシエチルメチルアンモニウムクロライド、オレイルビスポリオキシエチレンメチルアンモニウムクロライド、ステアリルヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ラウロイルアミノプロピルジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート、ラウロイルアミノプロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムパークロレートなどが挙げられる。
- [0023] カチオン界面活性剤として特に好適なものは、水中でゲル化するか、あるいは膨潤性を示すもの、例えばジアルキルジメチルアンモニウムクロライドであって、そのアルキル部分がC8〜C22であるもの、中でもジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ジココイルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライドなどである。これらの界面活性剤は単独で用いてもよいし、また、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0024] 本発明に用いられる塩基性物質は、特に制限されないが、好ましくは1質量%水溶液あるいは1質量%水懸濁液としたときに、pHが7.5以上、中でも9〜12であるものが好ましい。このようなものとしては、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩、それを含む化合物や鉱物類などが挙げられる。さらに具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、塩基性ホワイトカーボ

ン、塩基性の酸性白土などが挙げられ、特に、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、塩基性ホワイトカーボン及び塩基性の酸性白土が好ましい。これらの塩基性物質は単独で用いてもよいし、また、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0025] 本発明の粒状農薬製剤には、必要に応じ農薬製剤に通常用いられる添加成分を含有させることができる。この添加成分としては、界面活性剤、増量剤、補助成分などが用いられる。

[0026] 界面活性剤は特に制限されず、例えば、ポリオキシアルキレングリコール高級脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアリールフェニルエーテル、ソルビタンモノアルキレート、アセチレングリコール、ポリオキシエチレンアセチレングリコール等のノニオン界面活性剤、アルキルアリールスルホン酸塩、ジアルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩、アルキルアリールリン酸塩、アルキルアリールリン酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸塩及びその縮合物、アルキルナフタレンスルホン酸塩及びその縮合物、リグニンスルホン酸塩、アクリル酸-イタコン酸共重合体、メタクリル酸-イタコン酸共重合体、マレイン酸-スチレン共重合体、マレイン酸-イソブチレン共重合体、及びこれらのアルカリ金属塩等のポリカルボン酸型高分子界面活性剤、ポリオキシアルキレンアリールフェニルエーテル硫酸エステル塩等のアニオン界面活性剤などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0027] 増量剤としては、鉱物質担体などの固体担体や、水溶性塩等が用いられ、具体的にはクレイ類、炭酸カルシウム、ベントナイト、タルク、珪藻土、酸性白土、けい砂、粒状炭酸カルシウム、粒状珪藻土、粒状酸性白土、ステアリン酸カルシウム、ホワイトカーボン、塩化カリウム、無水硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、尿素、硫酸アンモニウム、安息香酸ナトリウム等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0028] 補助成分としては、例えば粒状組成物を調製する際の結合剤、具体的にはカルボ

キシメチルセルロースナトリウム塩、デキストリン、水溶性デンプン、キサンタンガム、グアーガム、蔗糖、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、平均分子量6000〜20000のポリエチレングリコール、平均分子量10万〜500万のポリエチレンオキサイドなどが挙げられる。また、酸性農薬活性成分及びカチオン界面活性剤を溶解させて担体に吸着させる際に用いる有機溶剤、具体的には、アルキルナフタレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、N-オクチルピロリドン、多価アルコール、シリコーンオイルなどが挙げられる。その他必要に応じ、崩壊助剤、安定剤、植物片等を用いてもよい。これらは単独で用いてもよいし、また、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

- [0029] 本発明の粒状農薬製剤において、非崩壊型農薬粒状物の組成割合については、通常、酸性農薬活性成分0.1〜30質量%、カチオン界面活性剤1〜30質量%、塩基性物質0.5〜95質量%の範囲で選ばれ、好ましくは非崩壊型農薬粒状物の1質量%水懸濁液のpHが通常5以上、好ましくは7以上、より好ましくは7.5〜11.5となるように調整される。
- [0030] また、本発明の粒状農薬製剤の組成割合については、通常、非崩壊型農薬粒状物5〜90質量%、農薬活性成分0.1〜30質量%、界面活性剤0〜20質量%、好ましくは0.5〜15質量%、増量剤0〜95質量%、好ましくは5〜80質量%、補助成分0〜50質量%、好ましくは0.5〜40質量%の範囲で選ばれ、さらに好ましくは1粒の比重が1以上で、速やかに、好ましくは20分以内に水中に沈降させるに足るような範囲で選ばれる。
- [0031] 本発明の粒状農薬製剤が、圃場での処理後、水中に沈降し、水中で30分以内に崩壊すると、農薬活性成分が溶出する一方、該農薬製剤に含有される非崩壊型農薬粒状物が土壌表面に分散する。その後、該農薬粒状物が崩壊するとそれに含有される酸性農薬活性成分が溶出する。すなわち、本発明の粒状農薬製剤は農薬活性成分の溶出を徐放化させる放出制御農薬製剤である。
- [0032] 本発明の粒状農薬製剤においては、配合される農薬活性成分に適した溶出性を、非崩壊型農薬粒状物を2種以上組み合わせて粒状農薬製剤に含有させることで設計することも可能である。

- [0033] また、本発明は、この粒状農薬製剤と、カチオン界面活性剤も塩基性物質もともに有しない粒状農薬製剤とを1:9〜9:1の質量比で混合してなる混合農薬製剤をも包含する。
- [0034] 本発明の粒状農薬製剤において、それ自体のサイズは、球状では通常、粒径0.3〜3mm、好ましくは0.5〜2mm、横長の形状では通常、短径0.6〜3mm、好ましくは0.8〜1.5mm、長径2〜10mm、好ましくは2.5〜8mmとするのがよく、この農薬製剤中に包含される非崩壊型農薬粒状物のサイズは、球状では通常、粒径0.01〜2mm、好ましくは0.05〜1mm、横長の形状では通常、短径0.1〜1.5mm、好ましくは0.3〜1mm、長径0.6〜5mm、好ましくは1〜3mmとするのがよい。
- [0035] 本発明の粒状農薬製剤及び該製剤中に含有される非崩壊型農薬粒状物を調製する方法については特に制限されず、例えば、従来より知られた、転動造粒法、押出し造粒法、コーティング造粒法等が用いられる。
- [0036] 本発明の粒状農薬製剤の製法として、好ましくは、酸性農薬活性成分とカチオン界面活性剤と塩基性物質とを含有する、30分以内には水中で崩壊しない非崩壊型農薬粒状物と農薬活性成分とを、界面活性剤及び増量剤とともに造粒処理に付し、粒径0.3〜3mm、又は短径0.6〜3mm、長径2〜10mmの粒度とする方法が挙げられる。
- [0037] (非崩壊型農薬粒状物の製造)
- 転動造粒法は、酸性農薬活性成分、カチオン界面活性剤及び塩基性物質を結合剤や増量剤等の補助成分とともに転動造粒機に入れ、粉粒状原料を調製する工程、この粉粒状原料に適量の水或いは結合剤を溶解した水溶液を徐々に加えて目標の粒度や粒長をもつ粒状組成物を調製する工程及びこの粒状組成物を、必要に応じその表面にフィルム形成物質をコーティングし、乾燥したのち、篩い分ける工程からなる。
- [0038] 押出し造粒法は、酸性農薬活性成分、カチオン界面活性剤及び塩基性物質を結合剤や増量剤等の補助成分とともにエアミル粉碎或いはメカノケミカル粉碎し、粉末状原料を調製する工程、この粉末状原料に適量の水を加えた混合物を、二軸型ニーダーのようなニーダー、押出し造粒機等で捏和した後、目標の粒度や粒長をもつ

ように目開き径を設定したスクリーンより押出し造粒して粒状組成物を調製する工程及びこの粒状組成物を、必要に応じその表面にフィルム形成物質をコーティングし、乾燥したのち、篩い分ける工程からなる。

[0039] コーティング造粒法は、酸性農薬活性成分、塩基性物質及び必要に応じ用いられるカチオン界面活性剤、増量剤等の補助成分をエアミル粉碎或いはメカノケミカル粉碎し、粉末状原料を調製する工程、目標の粒度や粒長をもつ吸油性粒状物を円錐スクリー型混合機に入れ、溶剤で希釈したカチオン界面活性剤、必要に応じ用いられる結合剤等の補助成分を同時にスプレーしながら混合して得た吸油性粒状物に、前工程で得た粉末状原料をコーティングし、粒状組成物を調製する工程及びこの粒状組成物を、必要に応じ乾燥したのち、篩い分ける工程からなる。

[0040] (粒状農薬製剤の製造)

押出し造粒法は、先の製法により得た非崩壊型農薬粒状物、酸性農薬活性成分やその他農薬活性成分を、界面活性剤、増量剤及び必要に応じ用いられる結合剤や安定剤等の補助成分とともに二軸型ニーダーのようなニーダー、押出し造粒機等で適量の水を加え捏和し、得られた混合物を非崩壊型農薬粒状物の粒度や粒長よりも大きな目開き径のスクリーンから押出し造粒して粒状組成物を調製する工程及びこの粒状組成物を、必要に応じその表面にフィルム形成物質をコーティングし、乾燥したのち、篩い分ける工程からなる。

[0041] 転動造粒法は、先の製法により得た非崩壊型農薬粒状物、酸性農薬活性成分やその他農薬活性成分を、界面活性剤、増量剤及び必要に応じ用いられる結合剤や安定剤等の補助成分とともに転動造粒機に入れ、粉粒状原料を調製する工程、この粉粒状原料に適量の水或いは結合剤を溶解した水溶液を徐々に加えて目標の粒度や粒長をもつ粒状組成物を調製する工程及びこの粒状組成物を、必要に応じそれにフィルム形成物質をコーティングし、乾燥したのち、篩い分ける工程からなる。

[0042] これらの製法において、乾燥処理は、流動層乾燥装置、真空乾燥装置等の適当な乾燥装置で行うのがよい。

[0043] 本発明の粒状農薬製剤においては、酸性農薬活性成分として pK_a 2〜7のもの、中でも除草剤、例えばスルホニルウレア系化合物からなる除草剤、特に前記一般式(I)

で表されるジフルオロメタンスルホニルアニリド誘導体又はその塩を、また、カチオン界面活性剤として水中でゲル化するか、あるいは膨潤性を示すものを用いるのが好ましい。

[0044] 以下、本発明を実施例および試験例にて詳細に説明するが、本発明はこれらの例により何ら制限されるものではない。なお、各例において部は質量部を表す。

[0045] 実施例で用いた農薬活性成分はいずれも pK_a 2〜7のものであり、塩基性物質はいずれも1質量%水溶液、あるいは1質量%水懸濁液で pH が7.5以上のものであり、非崩壊型農薬粒状物はいずれも1質量%水懸濁液で pH が5以上のものであった。

[0046] また、実施例1〜6で用いたカチオン界面活性剤はいずれも水中でゲル化した。

[0047] さらに、各実施例で得られた粒状農薬製剤は、水に投入後、速やかに沈降し、投入後30分以内に崩壊し、非崩壊型農薬粒状物及び農薬活性成分を土壌表面で分散させた。

[0048] 実施例1

ベンスルフロンメチル(pK_a 5.03)2.55部、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド5部、塩基性ホワイトカーボン2部、炭酸カルシウム84.45部、ポリビニルアルコール2部、 α 化でんぷん4部を均一に混合した混合物を、衝撃式粉碎機で粉碎した。得られた粉末を高速攪拌機中で適量の水を加えて混練したのち、ドーム型造粒機を用い目開き径0.3mmのスクリーンより押出し造粒し、造粒物を70℃で静置乾燥して、ベンスルフロンメチルを2.55質量%含有する、直径0.2〜0.4mm、長さ0.5〜1.2mmの農薬粒状物を得た。得られた農薬粒状物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊状態を観察したところ、崩壊した粒は認められず、非崩壊型と判定された。

[0049] 次に、メフェナセット85部、ホワイトカーボン15部を均一に混合し、エアミルで微粉碎してメフェナセット含有粉末を調製した。このメフェナセット含有粉末11.77部、上記非崩壊型農薬粒状物20部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸アンモニウム2部、酵素変性デキストリン2部、トリポリリン酸ナトリウム2部、ベントナイト20部、炭酸カルシウム41.73部に適量の水を加えた混合物を二軸型ニーダーで混練したのち、押出し造粒機を用い目開き径1.5mmのスクリーンより押出し造粒し、目標の大きさになるように整粒したのち、

品温70℃で流動層乾燥機により乾燥し、篩い分けることにより、ベンスルフロンメチル0.51質量%及びメフェナセツ10質量%を含有する、直径1.4〜1.6mm、長さ3〜9mmの粒状農薬製剤を得た。この粒状農薬製剤を水を入れたシャーレに投下し、観察した結果、投入後該製剤は速やかに水中に沈み、シャーレ底部で30分以内に該製剤の粒子が崩壊し、該製剤に含有されていた非崩壊型農薬粒状物は崩壊せずに分散した。

[0050] 実施例2

一般式(I)でR¹がメキシメチル基である化合物(以下化合物Aと称する。pKa5.75)85部、塩基性ホワイトカーボン15部を均一に混合し、エアミルで微粉碎して化合物A含有粉末を調製した。

[0051] 円錐スクルー型混合機に、粒度42〜60メッシュ(250〜355 μm)の粒状ケイソウ土76.11部を投入し、混合しながら、別に予めジオレイルジメチルアンモニウムクロライド10部、プロピレングリコール6部、ポリプロピレングリコール(分子量:1000)2部を混合溶解して調製したカチオン界面活性剤溶液を投入した。投入終了後直ちに上記化合物A含有粉末5.89部を投入し、均一に混合して粒状とし、この粒状物を70℃の棚段乾燥機でエージングして化合物Aを5.0質量%含有する、粒径0.25〜0.36mmの農薬粒状物を得た。この農薬粒状物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊状態を観察したところ、崩壊した粒は認められず、非崩壊型と判定された。

[0052] 次に、この非崩壊型農薬粒状物10部、エアミルで微粉碎したフェントラザミド3部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸アンモニウム2部、マレイン酸−スチレン−メタクリル酸共重合体ナトリウム塩0.5部、酵素変性デキストリン2部、トリポリリン酸ナトリウム2部、ベントナイト20部、炭酸カルシウム60部に適量の水を加えた混合物を二軸型ニーダーで混練したのち、押し出し造粒機を用い目開き径0.8mmのスクリーンより押し出し造粒し、目標の大きさになるように整粒したのち、品温70℃で流動層乾燥機により乾燥し、篩い分けることにより、化合物A0.5質量%及びフェントラザミド3質量%を含有する、直径0.7〜0.9mm、長さ2〜6mmの粒状農薬製剤を得た。この粒状農薬製剤を水を入れたシャーレに投下し、観察した結果、投入後該製剤は速やかに水中に沈み、シャーレ底部

で30分以内に該製剤の粒子が崩壊し、該製剤に含有されていた非崩壊型農薬粒状物は崩壊せずに分散した。

[0053] 実施例3

化合物A (pKa5.75) 85部、塩基性ホワイトカーボン15部を均一に混合し、エミルで微粉碎して化合物A含有粉末を調製した。

[0054] 円錐スクリー型混合機に、粒度24〜48メッシュ(300〜710 μ m)の酸性白土79.11部を投入し、混合しながら、別に予めジオレイルジメチルアンモニウムクロライド10部、プロピレングリコール4部、ポリプロピレングリコール(分子量:1000)1部を混合溶解して調製したカチオン界面活性剤溶液を投入した。投入終了後直ちに上記化合物A含有粉末5.89部を投入し、均一に混合して粒状とし、この粒状物を70°Cの棚段乾燥機でエージングして化合物Aを5.0質量%含有する、粒径0.3〜0.71mmの農薬粒状物を得た。この農薬粒状物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊状態を観察したところ、崩壊した粒は認められず、非崩壊型と判定された。

[0055] 次に、この非崩壊型農薬粒状物10部、エミルで微粉碎したペントキサゾン2部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸アンモニウム2部、マレイン酸−スチレン−メタクリル酸共重合体ナトリウム塩0.5部、酵素変性デキストリン2部、トリポリリン酸ナトリウム2部、ベントナイト20部、炭酸カルシウム61部に適量の水を加えた混合物を二軸型ニーダーで混練したのち、押出し造粒機を用い目開き径1.2mmのスクリーンより押出し造粒し、目標の大きさになるように整粒したのち、品温70°Cで流動層乾燥機により乾燥し、篩い分けることにより、化合物A0.5質量及びペントキサゾン2%を含有する、直径1.1〜1.3mm、長さ3〜8mmの粒状農薬製剤を得た。この粒状農薬製剤を水を入れたシャーレに投下し、観察した結果、投入後該製剤は速やかに水中に沈み、シャーレ底部で30分以内に該製剤の粒子が崩壊し、該製剤に含有されていた非崩壊型農薬粒状物は崩壊せずに分散した。

[0056] 実施例4

化合物A (pKa5.75) 2部、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド3部、N-メチル-2-ピロリドン4部を加温溶解し、化合物A含有溶液を調製した。

[0057] この化合物A含有溶液を、円錐スクリー型混合機に入れた、粒度42〜60メッシュ(250〜355 μ m)のケイ砂類天然軽石基剤89部に混合しながら投入した。投入終了後、塩基性ホワイトカーボン2部をさらに投入し、均一に混合して粒状とし、化合物Aを2.0質量%含有する、粒径0.25〜0.36mmの農薬粒状物を得た。この農薬粒状物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊状態を観察したところ、崩壊した粒は認められず、非崩壊型と判定された。

[0058] 次に、この非崩壊型農薬粒状物25部、エアミルで微粉碎したカフェンストロール2部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、ポリオキシエチレンスチルルフェニルエーテル硫酸アンモニウム2部、マレイン酸−スチレン−メタクリル酸共重合体ナトリウム塩0.5部、酵素変性デキストリン2部、トリポリリン酸ナトリウム2部、ベントナイト20部、炭酸カルシウム46部に適量の水を加えた混合物を二軸型ニーダーで混練したのち、押出し造粒機を用い目開き径1.2mmのスクリーンより押出し造粒し、目標の大きさになるように整粒したのち、品温50℃で流動層乾燥機により乾燥し、篩い分けることにより、直径1.1〜1.3mm、長さ3〜8mmの化合物A0.5質量%及びカフェンストロール2質量%を含有する粒状農薬製剤を得た。この粒状農薬製剤を水を入れたシャーレに投下し、観察した結果、投入後該製剤は速やかに水中に沈み、シャーレ底部で30分以内に該製剤の粒子が崩壊し、該製剤に含有されていた非崩壊型農薬粒状物は崩壊せずに分散した。

[0059] 実施例5

一般式(I)で R^1 がエチル基である化合物(以下化合物Bと称する。pKa6.17)85部、塩基性ホワイトカーボン15部を均一に混合し、エアミルで微粉碎して化合物B含有粉末を調製した。

[0060] 円錐スクリー型混合機に、粒度42〜60メッシュ(250〜355 μ m)の粒状ケイソウ土76.11部を投入し、混合しながら、別に予めジステアリルジメチルアンモニウムクロライド10部、プロピレングリコール6部、ポリプロピレングリコール(分子量:1000)2部を混合溶解して調製したカチオン界面活性剤溶液を投入した。投入終了後直ちに上記化合物B含有粉末5.89部を投入し、均一に混合して粒状とし、この粒状物を70℃の棚段乾燥機でエージングして化合物Bを5.0質量%含有する、粒径0.25〜0.

36mmの農薬粒状物を得た。この農薬粒状物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊状態を観察したところ、崩壊した粒は認められず、非崩壊型と判定された。

- [0061] 次に、この非崩壊型農薬粒状物10部、エアミルで微粉碎したピリミノバックメチル0.6部、エアミルで微粉碎したペントキサゾン1.5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸アンモニウム2部、マレイン酸-スチレン-メタクリル酸共重合体ナトリウム塩0.5部、酵素変性デキストリン2部、トリポリリン酸ナトリウム2部、ベントナイト20部、炭酸カルシウム60.9部に適量の水を加えた混合物を二軸型ニーダーで混練したのち、押出し造粒機を用い目開き径1.2mmのスクリーンより押出し造粒し、目標の大きさになるように整粒したのち、品温70℃で流動層乾燥機により乾燥し、篩い分けることにより、化合物B0.5質量%、ピリミノバックメチル0.6質量%及びペントキサゾン1.5質量%を含有する、直径1.1〜1.3mm、長さ3〜8mmの粒状農薬製剤を得た。この粒状農薬製剤を水を入れたシャーレに投下し、観察した結果、投入後該製剤は速やかに水中に沈み、シャーレ底部で30分以内に該製剤の粒子が崩壊し、該製剤に含有されていた非崩壊型農薬粒状物は崩壊せずに分散した。

[0062] 実施例6

トリシクラゾール(pKa1.6)12.5部、ジステアрилジメチルアンモニウムクロライド4部、炭酸カルシウム5部、ポリビニルアルコール2部、 α 化でんぷん2部及びクレー73.5部を均一に混合した混合物を、衝撃式粉碎机で粉碎した。得られた粉末を高速攪拌機中で固形分50%を含有するアクリルエマルジョン2部と適量の水を加えて混練したのち、ドーム型造粒機を用い目開き径0.3mmのスクリーンより押出し造粒し、目標の大きさになるように整粒したのち、造粒物を70℃で静置乾燥して、トリシクラゾールを12.5質量%含有する、直径0.2〜0.4mm、長さ0.5〜1.2mmの農薬粒状物を得た。得られた農薬粒状物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊状態を観察したところ、崩壊した粒は認められず、非崩壊型と判定された。

- [0063] 次に、この非崩壊型農薬粒状物32部、エアミルで微粉碎したイミダクロプリド2部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、ポリビニルアルコール3部、ベントナイト20部、クレー42.5部に適量の水を加えた混合物を二軸型ニーダーで混練したの

ち、押出し造粒機を用い目開き径1.5mmのスクリーンより押出し造粒し、目標の大きさになるように整粒したのち、品温70℃で流動層乾燥機により乾燥し、篩い分けることにより、トリシクラゾール4質量%及びイミダクロプリド2質量%を含有する、直径1.4〜1.6mm、長さ3〜9mmの粒状農薬製剤を得た。この粒状農薬製剤を水を入れたシャーレに投下し、観察した結果、投入後該製剤は速やかに水中に沈み、シャーレ底部で30分以内に該製剤の粒子が崩壊し、該製剤に含有されていた非崩壊型農薬粒状物は崩壊せずに分散した。

[0064] 比較例1

ベンスルフロンメチル(pKa5.03)2.55部、塩基性ホワイトカーボン2部、炭酸カルシウム89.45部、ポリビニルアルコール2部、 α 化でんぷん4部を均一に混合した混合物を、衝撃式粉碎機で粉碎した。得られた粉末に適量の水を加えて高速攪拌機中で混練したのち、ドーム型造粒機を用い目開き径0.3mmのスクリーンより押出し造粒し、造粒物を70℃で静置乾燥して、ベンスルフロンメチルを2.55質量%含有する、直径0.2〜0.4mm、長さ0.5〜1.2mmの農薬粒状物を得た。得られた農薬粒状物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊状態を観察したところ、崩壊した粒は認められず、非崩壊型と判定された。

[0065] 次に、メフェナセット85部、ホワイトカーボン15部を均一に混合した混合物を、エアミルで微粉碎してメフェナセット含有粉末を調製した。このメフェナセット含有粉末11.77部、上記非崩壊型農薬粒状物20部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸アンモニウム2部、酵素変性デキストリン2部、トリポリリン酸ナトリウム2部、ベントナイト20部、炭酸カルシウム41.73部に適量の水を加えた混合物を二軸型ニーダーで混練したのち、押出し造粒機を用い目開き径1.5mmのスクリーンより押出し造粒し、目標の大きさになるように整粒したのち、品温70℃で流動層乾燥機により乾燥し、篩い分けることにより、ベンスルフロンメチル0.51質量%及びメフェナセット10質量%を含有する、直径1.4〜1.6mm、長さ3〜9mmの粒状農薬製剤を得た。この粒状農薬製剤を水を入れたシャーレに投下し、観察した結果、投入後該製剤は速やかに水中に沈み、シャーレ底部で30分以内に該製剤の粒子が崩壊し、該製剤に含有されていた非崩壊型農薬粒状

物は崩壊せずに分散した。

[0066] 比較例2

化合物A (pKa5.75) 0.56部、塩基性ホワイトカーボン2部、炭酸カルシウム91.94部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、ポリビニルアルコール2部、 α 化でんぷん2部を均一に混合した混合物を、衝撃式粉碎機で粉碎した。得られた粉末に固形分50%を含有するアクリルエマルジョン2部と適量の水を加えて高速攪拌機で混練したのち、ドーム型造粒機を用い目開き径0.8mmのスクリーンより押し出し造粒し、造粒物を70°Cで静置乾燥して、化合物Aを0.56質量%含有する、直径0.7~0.9mm、長さ2~6mmの農薬粒状物を得た。得られた農薬粒状物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊状態を観察したところ、崩壊した粒は認められず、非崩壊型と判定された。

[0067] 次に、この非崩壊型農薬粒状物90部を円錐スクリー型混合機に入れ、混合しながらポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸アンモニウム6部を投入した。投入終了後、エアミルで微粉碎したフェントラザミド3部、ホワイトカーボン1部を順次投入し、均一に被覆混合して粒状とし、化合物Aを0.5質量%、フェントラザミドを3質量%含有する、直径0.7~1.0mm、長さ2~7mmの粒状農薬製剤を得た。この粒状農薬製剤を、水を入れたシャーレに投下し、観察した結果、投入後該製剤の粒子は速やかに水中に沈み、シャーレ底部で30分以内に該製剤表面の一部のみが崩壊し、該製剤に含有されていた非崩壊型農薬粒状物は崩壊しなかった。

[0068] 比較例3

化合物B (pKa6.17) 85部、塩基性ホワイトカーボン15部を均一に混合し、エアミルで微粉碎して化合物B含有粉末を調製した。

[0069] 円錐スクリー型混合機に、粒度42~60メッシュ (250~355 μ m) の粒状ケイソウ土76.11部を投入し、混合しながら、別に予めプロピレングリコール12部、ポリプロピレングリコール (分子量:1000) 6部を投入した。投入終了後直ちに上記化合物B含有粉末5.89部を投入し、均一に混合して粒状とし、この粒状物を70°Cの棚段乾燥機でエージングして粒径0.25~0.36mmの農薬粒状物を得た。この農薬粒状物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊状態を観察したところ、崩壊した粒は認められず

、非崩壊型と判定された。

[0070] 次に、この非崩壊型農薬粒状物10部、エアミルで微粉碎したピリミノバックメチル0.6部、エアミルで微粉碎したペントキサゾン1.5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸アンモニウム2部、マレイン酸-スチレン-メタクリル酸共重合体ナトリウム塩0.5部、酵素変性デキストリン2部、トリポリリン酸ナトリウム2部、ベントナイト20部、炭酸カルシウム60.9部に適量の水を加えた混合物を二軸型ニーダーで混練したのち、押出し造粒機を用い目開き径1.2mmのスクリーンより押出し造粒し、目標の大きさになるように整粒したのち、品温70℃で流動層乾燥機により乾燥し、篩い分けることにより、化合物B0.5質量%、ピリミノバックメチル0.6質量%及びペントキサゾン1.5質量%を含有する、直径1.1〜1.3mm、長さ3〜8mmの粒状農薬製剤を得た。この粒状農薬製剤を水を入れたシャーレに投下し、観察した結果、投入後該製剤は速やかに水中に沈み、シャーレ底部で30分以内に該製剤の粒子が崩壊し、該製剤に含有されていた非崩壊型農薬粒状物は崩壊せずに分散した。

[0071] 比較例4

トリシクラゾール(pKa1.6)12.5部、ポリビニルアルコール2部、 α 化でんぷん2部及びクレー82.5部を均一に混合した混合物を、衝撃式粉碎機で粉碎した。得られた粉末に固形分50%を含有するアクリルエマルジョン2部と適量の水を加えて高速攪拌機で混練したのち、ドーム型造粒機を用い目開き径0.3mmのスクリーンより押出し造粒し、造粒物を70℃で静置乾燥して、トリシクラゾールを12.5質量%含有する、直径0.2〜0.4mm、長さ0.5〜1.2mmの農薬粒状物を得た。得られた農薬粒状物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊状態を観察したところ、崩壊した粒は認められず、非崩壊型と判定された。

[0072] 次に、この非崩壊型農薬粒状物32部、エアミルで微粉碎したイミダクロプリド2部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、ポリビニルアルコール3部、ベントナイト20部、クレー42.5部に適量の水を加えた混合物を二軸型ニーダーで混練したのち、押出し造粒機を用い目開き径1.5mmのスクリーンより押出し造粒し、目標の大きさになるように整粒したのち、品温70℃で流動層乾燥機により乾燥し、篩い分ける

ことにより、トリシクラゾール4質量%及びイミダクロプリド2質量%を含有する、直径1.4〜1.6mm、長さ3〜9mmの粒状農薬製剤を得た。この粒状農薬製剤を水を入れたシャーレに投下し、観察した結果、投入後該製剤は速やかに水中に沈み、シャーレ底部で30分以内に該製剤の粒子が崩壊し、該製剤に含有されていた非崩壊型農薬粒状物は崩壊せずに分散した。

[0073] 試験例1(水中溶出試験)

直径15cmのガラスシャーレに3度硬水900mlを入れ水深5cmとした。これに実施例1〜6、比較例1〜4の粒状農薬製剤を10アールあたり1kg相当となるように施用処理した。処理1、3、7、21、35日後に採水し、HPLC分析により水中の成分濃度を水中溶出率として求めた。その結果を表1に示す。

[表1]

	農薬活性成分	1日	3日	7日	21日	35日
実施例1	ベンスルフロニダチル	53	67	81	80	87
	メフエトヒト	21	42	72	86	90
実施例2	化合物A	18	27	55	67	76
	フェントラザド	85	96	98	100	98
実施例3	化合物A	21	32	45	68	68
	ベントキサノン	16	19	26	30	34
実施例4	化合物A	42	55	67	88	87
	カフエントロール	43	73	93	96	100
実施例5	化合物B	12	19	38	70	89
	トリシクラゾール	84	86	90	91	93
実施例6	ベントキサノン	24	30	42	41	48
	イミダクロプリド	47	52	60	78	85
比較例1	ベンスルフロニダチル	96	95	100	94	90
	メフエトヒト	19	39	76	92	84
比較例2	化合物A	100	100	98	100	98
	フェントラザド	49	65	82	100	96
比較例3	化合物B	100	98	97	100	97
	トリシクラゾール	70	85	95	98	100
比較例4	ベントキサノン	8	11	19	21	25
	トリシクラゾール	87	100	100	100	96
比較例5	イミダクロプリド	100	100	100	100	98
	イミダクロプリド	100	100	100	100	98

[0074] 表1より、実施例1〜5の粒状農薬製剤は、その農薬活性成分である除草剤のスルホニルウレア系化合物又はジフルオロメタンスルホニルアニリド誘導体又はその塩について、その水中溶出率が、処理1日後から35日後までの試験において、比較例1〜3に対して低く推移していることから、徐放化されており、殺菌剤である実施例6のトリシクラゾールにおいても比較例4に対して水中溶出率からみて徐放化されていることが分る。

[0075] また、実施例1、2、6の農薬製剤は、比較例1、2、4の農薬製剤に対し、酸性農薬活性成分については徐放化されているにもかかわらず、その他農薬活性成分については溶出制御機構の影響を受けず同等の水中溶出率を示すことが分る。

[0076] さらに、実施例5の農薬製剤は、比較例3の農薬製剤に対し、酸性農薬活性成分に

については徐放化されているのにもかかわらず、その他農薬活性成分の水中溶出率をそれよりも高めうることが分る。

[0077] 試験例2(生物効果試験:水稻)

100cm²のプラスチックポットに水田土壌を充填し、入水、代掻きしたのち、タイヌビエ、コナギ及びホタルイの各種子を0.5cmの深さに播種する。さらに2葉期の水稻を移植深度2cmで2本移植し、水深5cmに湛水した。移植7日後に実施例1、2、5、比較例1〜3で得られた粒状農薬製剤を、1kg/10アールとなるように秤量し、プラスチックポットに均一に施用処理した。このプラスチックポットを温室内で育成し、処理28日後に以下の評価基準に従って除草効果及び薬害度を判定した。その結果を表2に示す。

除草効果(生育抑制率)及び薬害度の評価基準

5:90%以上

4:70%以上90%未満

3:50%以上70%未満

2:30%以上50%未満

1:10%以上30%未満

0:10%未満

[表2]

	タイヌビエ	コナギ	ホタルイ	水害
実施例1	5.0	4.6	5.0	0
実施例2	5.0	5.0	5.0	0.5
実施例5	5.0	4.6	5.0	0
比較例1	3.5	4.6	4.9	0.5
比較例2	3.5	4.6	4.8	1.0
比較例3	4.0	4.0	5.0	1.0

[0078] 表2より、実施例の粒状農薬製剤は、優れた除草効果を示し、水稻に対する薬害もほとんどないのに対し、比較例1〜3では、水稻に対する薬害があったり、或いはタイヌビエに対し安定した薬効が得られないことが分る。

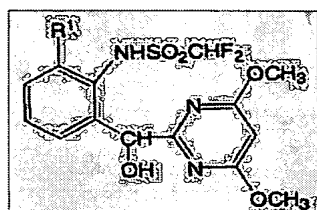
産業上の利用可能性

[0079] 本発明の粒状農薬製剤は、簡便な方法で調製することができ、かつ配合される農薬活性成分毎に必要なとされる溶出制御ができ、それにより長期にわたり農薬活性成分の安定した薬効を発揮させるとともに、環境中への農薬活性成分を必要以上とす

ることなく、最適化することで、環境負荷を低減させ、農薬活性成分により引き起こされる薬害、例えば対象作物に対する薬害等を軽減又は防止し、かつ対象の病害虫や雑草に安定した薬効を奏する。

請求の範囲

- [1] 酸性農薬活性成分とカチオン界面活性剤と塩基性物質とを含有する30分以内には水中で崩壊しない非崩壊型農薬粒状物と、農薬活性成分とを含有し、粒径0.3〜3mm又は短径0.6〜3mm、長径2〜10mmの粒度であり、水面に施用後に水中に沈降し、かつ30分以内に水中で崩壊する性質を有することを特徴とする粒状農薬製剤。
- [2] 酸性農薬活性成分がpKa2〜7のものである請求の範囲第1項に記載された粒状農薬製剤。
- [3] 酸性農薬活性成分が除草剤である請求の範囲第1項に記載された粒状農薬製剤。
- [4] 除草剤がスルホニルウレア系化合物である請求の範囲第3項に記載された粒状農薬製剤。
- [5] 除草剤が一般式
- [化1]



(式中のR¹は水素原子、アルキル基又はアルコキシアルキル基である)
で表されるジフルオロメタンスルホニルアニリド誘導体又はその塩である請求の範囲第3項に記載された粒状農薬製剤。

- [6] 塩基性物質が炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、塩基性ホワイトカーボン又は塩基性の酸性白土である請求の範囲第1項に記載された粒状農薬製剤。
- [7] カチオン界面活性剤が水中でゲル化するか、あるいは膨潤性を示すものである請求の範囲第1項に記載された粒状農薬製剤。
- [8] 酸性農薬活性成分とカチオン界面活性剤と塩基性物質とを含有する30分以内には水中で崩壊しない非崩壊型農薬粒状物と、農薬活性成分とを、界面活性剤及び

増量剤とともに造粒処理に付し、粒径0.3〜3mm又は短径0.6〜3mm、長径2〜10mmの粒度とすることを特徴とする粒状農薬製剤の製造方法。

- [9] 造粒処理を、非崩壊型農薬粒状物の粒径又は粒長よりも大きな目開き径のスクリーンより押出し造粒することにより行う請求の範囲第8項に記載された製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013777

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ A01N25/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ A01N25/00-25/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	WO 03/082008 A1 (Kumiai Chemical Industry Co., Ltd.), 09 October, 2003 (09.10.03), Claims	1-9
Y	JP 63-22502 A (Kao Corp.), 30 January, 1988 (30.01.88), Claims; page 3, upper right column to page 4, upper right column; pages 6 to 9, examples	1-9
Y	JP 2002-179507 A (Kumiai Chemical Industry Co., Ltd.), 26 June, 2002 (26.06.02), Claims; Par. Nos. [0028] to [0031]; pages 7 to 12, pharmaceutical preparation examples, examples, test examples	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 November, 2004 (12.11.04)

Date of mailing of the international search report
30 November, 2004 (30.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013777

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-109903 A (Sankyo Co., Ltd.), 28 April, 1998 (28.04.98), Claims; Par. Nos. [0006] to [0008], [0015]	1-9
A	JP 2000-302602 A (Kumiai Chemical Industry Co., Ltd.), 31 October, 2000 (31.10.00), Claims	1-9
A	JP 2000-319103 A (Kumiai Chemical Industry Co., Ltd.), 21 November, 2000 (21.11.00), Claims	1-9
A	JP 2003-40702 A (Kumiai Chemical Industry Co., Ltd.), 13 February, 2003 (13.02.03), Claims	1-9
A	JP 10-109904 A (Sankyo Co., Ltd.), 28 April, 1998 (28.04.98), Claims; Par. No. [0001]	1-9
A	JP 4-66509 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 02 March, 1992 (02.03.92), Claims	1-9
A	JP 4-273802 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 30 September, 1992 (30.09.92), Claims	1-9
A	JP 5-155715 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 22 June, 1993 (22.06.93), Claims	1-9
A	JP 6-263601 A (Nippon Bayer Agrochem Kabushiki Kaisha), 20 September, 1994 (20.09.94), Claims; Par. No. [0005]; examples	1-9
P,A	JP 2004-2260 A (Baieru Kuroppu Science Kabushiki Kaisha), 08 January, 2004 (08.01.04), Claims	1-9
A	JP 41-10037 B1 (Fumakilla Co., Ltd.), 28 May, 1966 (28.05.66), Claims	1-9
A	JP 47-19042 A (Hokko Chemical Industry Co., Ltd.), 19 September, 1972 (19.09.72), Claims	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013777

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-505256 A (Monsanto Co.), 16 June, 1994 (16.06.94), Claims	1-9
A	JP 2001-302576 A (Zaidan Hojin Rikogaku Shinkokai), 31 October, 2001 (31.10.01), Claims	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2004/013777

WO 03/082008 A1	2003.10.09	AU 2003221025 A1
JP 63-22502 A	1988.01.30	US 4844734 A
JP 2002-179507 A	2002.06.26	CN 1408222 A KR 2003026816 A US 2004/0011262 A1
JP 10-109903 A	1998.04.28	(Family: none)
JP 2000-302602 A	2000.10.31	(Family: none)
JP 2000-319103 A	2000.11.21	(Family: none)
JP 2003-40702 A	2003.02.13	(Family: none)
JP 10-109904 A	1998.04.28	(Family: none)
JP 4-66509 A	1992.03.02	(Family: none)
JP 4-273802 A	1992.09.30	(Family: none)
JP 5-155715 A	1993.06.22	(Family: none)
JP 6-263601 A	1994.09.20	CN 1091895 A
JP 2004-2260 A	2004.01.08	CN 1449663 A KR 2003076263 A
JP 41-10037 B1	1966.05.28	(Family: none)
JP 47-19042 A	1972.09.19	(Family: none)
JP 6-505256 A	1994.06.16	WO 92/12637 A1 AU 9213595 A EP 568635 A1 BR 9205569 A AU 649797 B DE 69218411 E ES 2101088 T3
JP 2001-302576 A	2001.10.31	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ A01N25/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ A01N25/00-25/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, Y	WO 03/082008 A1 (クミアイ化学工業株式会社) 2003. 10. 09 特許請求の範囲	1-9
Y	JP 63-22502 A (花王株式会社) 1988. 01. 30 特許請求の範囲, 第3頁右上欄-第4頁右上欄, 第6-9頁実施例	1-9
Y	JP 2002-179507 A (クミアイ化学工業株式会社) 2002. 06. 26 特許請求の範囲, [0028]-[0031], 第7-12頁製剤例, 実施例, 試験例	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 11. 2004

国際調査報告の発送日

30.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

爾見 武志

4 H

9 5 4 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-109903 A (三共株式会社) 1998. 04. 28 特許請求の範囲, [0006]-[0008], [0015]	1-9
A	JP 2000-302602 A (クミアイ化学工業株式会社) 2000. 10. 31 特許請求の範囲	1-9
A	JP 2000-319103 A (クミアイ化学工業株式会社) 2000. 11. 21 特許請求の範囲	1-9
A	JP 2003-40702 A (クミアイ化学工業株式会社) 2003. 02. 13 特許請求の範囲	1-9
A	JP 10-109904 A (三共株式会社) 1998. 04. 28 特許請求の範囲, [0001]	1-9
A	JP 4-66509 A (日産化学工業株式会社) 1992. 03. 02 特許請求の範囲	1-9
A	JP 4-273802 A (日本曹達株式会社) 1992. 09. 30 特許請求の範囲	1-9
A	JP 5-155715 A (住友化学工業株式会社) 1993. 06. 22 特許請求の範囲	1-9
A	JP 6-263601 A (日本バイエルアグロケム株式会社) 1994. 09. 20 特許請求の範囲, [0005], 実施例	1-9
P, A	JP 2004-2260 A (バイエルクロップサイエンス株式会社) 2004. 01. 08 特許請求の範囲	1-9
A	JP 41-10037 B1 (フマキラー株式会社) 1966. 05. 28 特許請求の範囲	1-9
A	JP 47-19042 A (北興化学工業株式会社) 1972. 09. 19 特許請求の範囲	1-9
A	JP 6-505256 A (モンサント・カンパニー) 1994. 06. 16 特許請求の範囲	1-9
A	JP 2001-302576 A (財団法人 理工学振興会) 2001. 10. 31 特許請求の範囲	1-9

WO 03/082008 A1	2003. 10. 09	AU 2003221025 A1
JP 63-22502 A	1988. 01. 30	US 4844734 A
JP 2002-179507 A	2002. 06. 26	CN 1408222 A KR 2003026816 A US 2004/0011262 A1
JP 10-109903 A	1998. 04. 28	ファミリーなし
JP 2000-302602 A	2000. 10. 31	ファミリーなし
JP 2000-319103 A	2000. 11. 21	ファミリーなし
JP 2003-40702 A	2003. 02. 13	ファミリーなし
JP 10-109904 A	1998. 04. 28	ファミリーなし
JP 4-66509 A	1992. 03. 02	ファミリーなし
JP 4-273802 A	1992. 09. 30	ファミリーなし
JP 5-155715 A	1993. 06. 22	ファミリーなし
JP 6-263601 A	1994. 09. 20	CN 1091895 A
JP 2004-2260 A	2004. 01. 08	CN 1449663 A KR 2003076263 A
JP 41-10037 B1	1966. 05. 28	ファミリーなし
JP 47-19042 A	1972. 09. 19	ファミリーなし
JP 6-505256 A	1994. 06. 16	WO 92/12637 A1 AU 9213595 A EP 568635 A1 BR 9205569 A AU 649797 B DE 69218411 E ES 2101088 T3
JP 2001-302576 A	2001. 10. 31	ファミリーなし